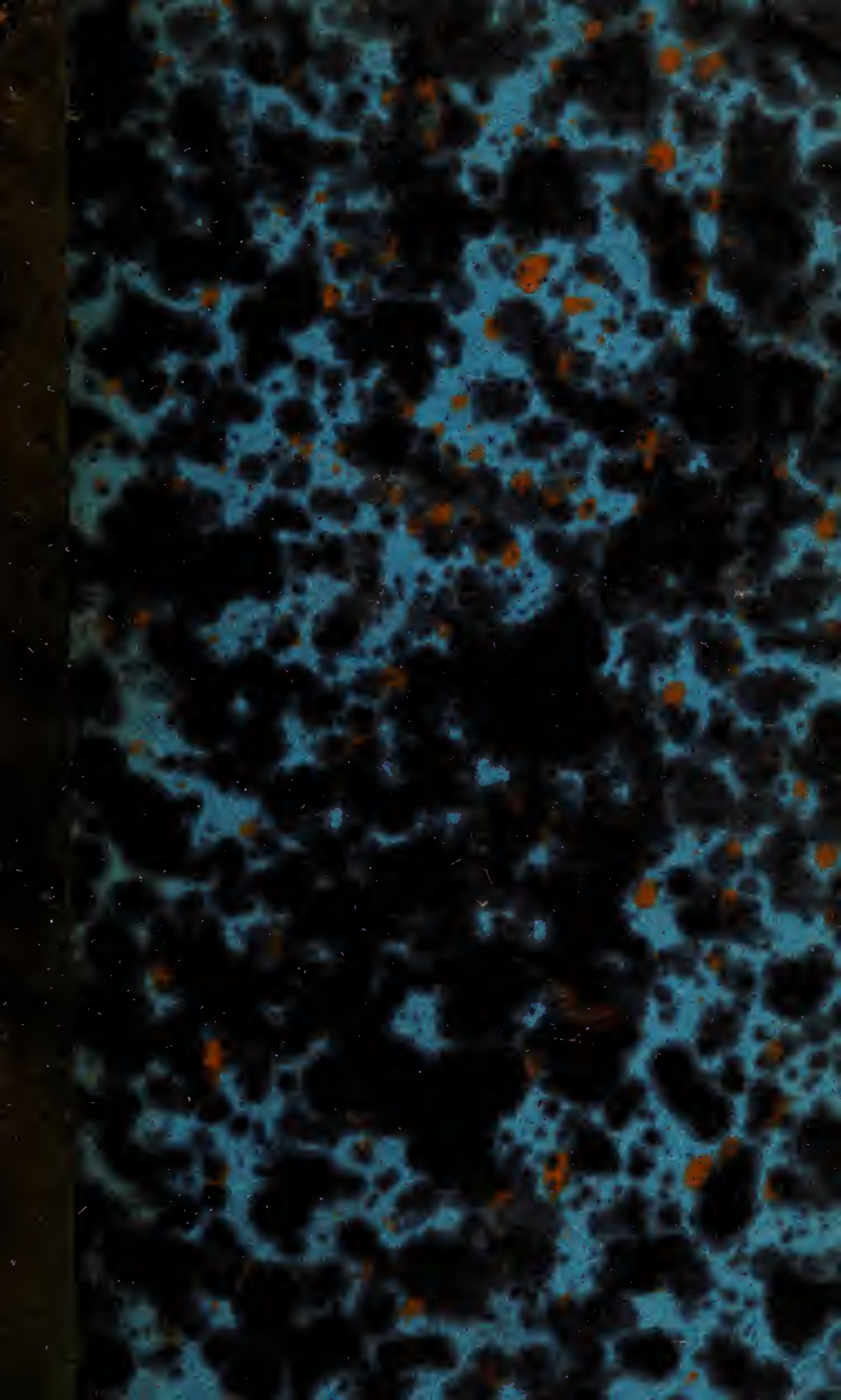
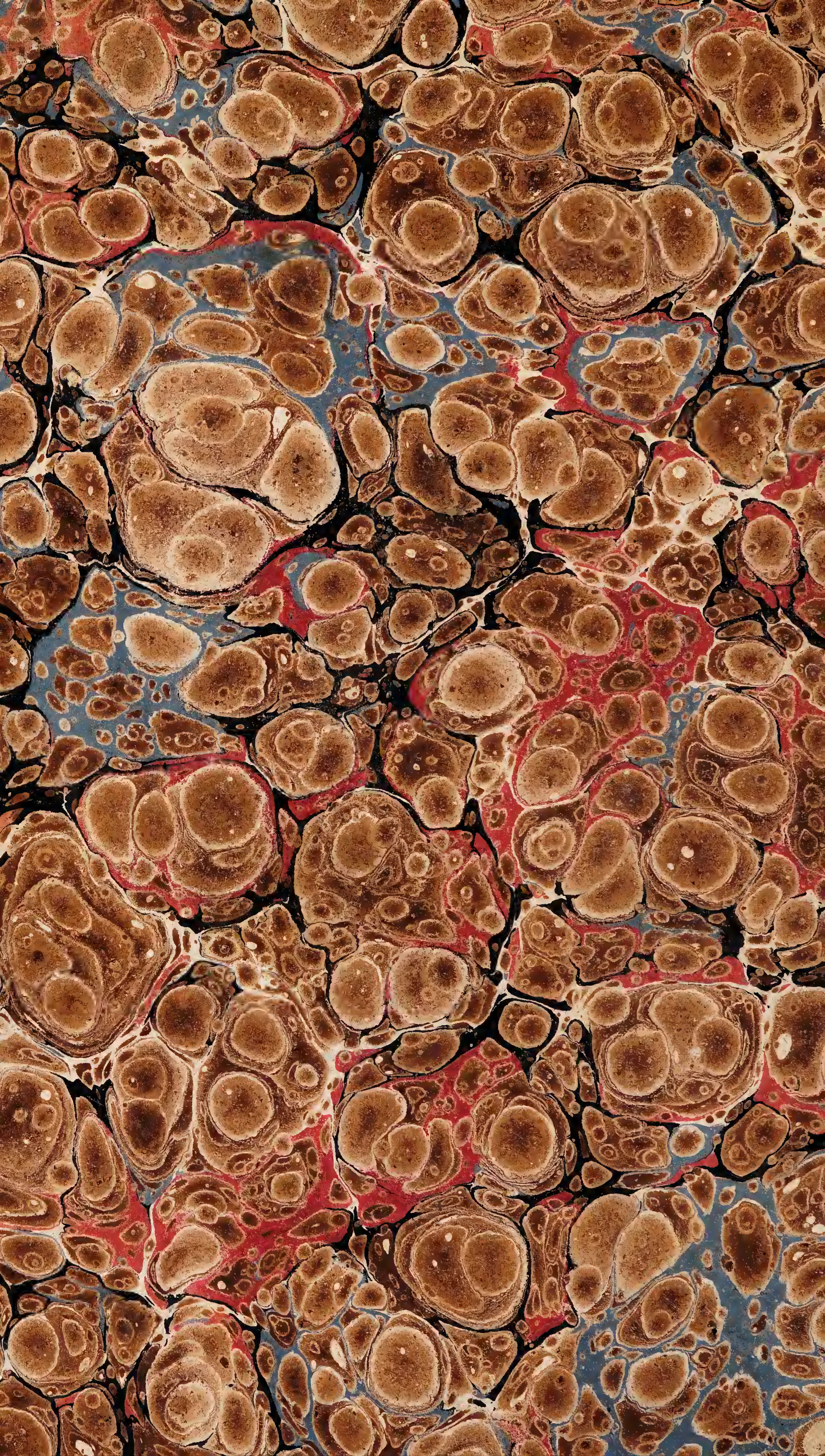
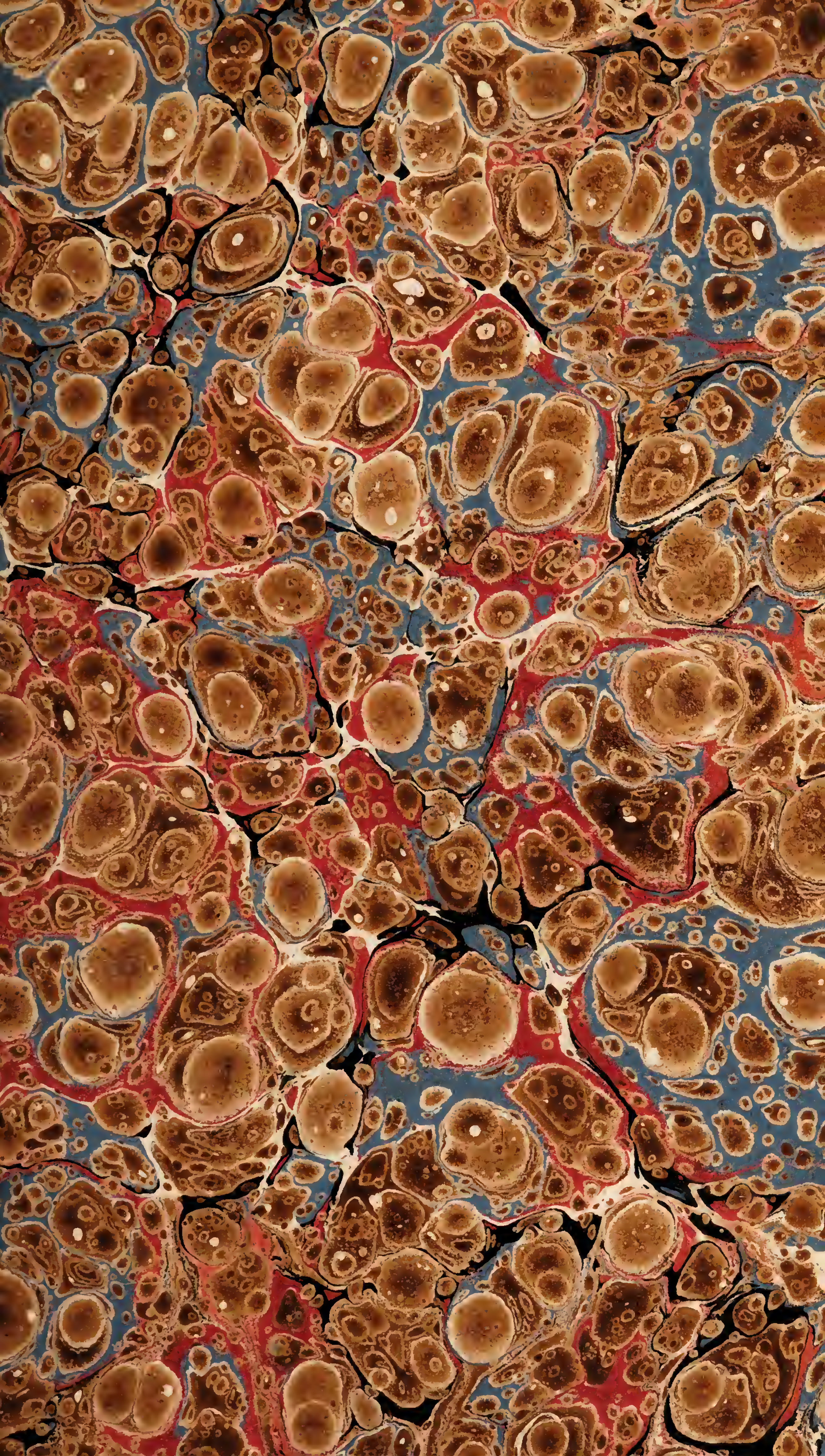








DE L'ACTION

DE

L'ACIDE HYPONITRIQUE

SUR LES HUILES,

ET DES PRODUITS QUI EN RÉSULTENT.

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES.

Professeurs :

MM. Thenard, *doyen.*
Lacroix.
Biot.
Desfontaines.
Poisson.
Gay-Lussac.
Francœur.
Geoffroy-Saint-Hilaire.
Beudant.

Professeurs adjoints :

Mirbel.
Hachette.
De Blainville.
Dulong.
Pouillet.
Constant-Prévost.

DE L'ACTION

DE

L'ACIDE HYPONITRIQUE

SUR LES HUILES,

ET DES PRODUITS QUI EN RÉSULTENT.

I^{RE}. THÈSE

SOUTENUE DEVANT LA FACULTÉ DES SCIENCES, ACADÉMIE DE PARIS, POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR,

LE 9 AOUT 1832.

PAR FÉLIX BOUDET.

PARIS.

IMPRIMERIE ET FONDERIE DE FAIN, RUE RACINE, N°. 4,
PLACE DE L'ODÉON.

1832.

A mon Père, à ma Mère.

Témoignage d'une tendre affection et d'une profonde reconnaissance.

Félix BOUDET.

A MM. BUSSY ET LE CANU,

PROFESSEURS A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS.

Félix BOUDET.

DE L'ACTION

DE

L'ACIDE HYPONITRIQUE

SUR LES HUILES,

ET DES PRODUITS QUI EN RÉSULTENT.

Parmi les produits organiques naturels, les corps gras forment sans contredit une des classes les plus riches et les plus fécondes en applications aux arts et à l'économie domestique. Le règne végétal et le règne animal les présentent avec une variété et une abondance vraiment remarquables, et à peine y trouverait-on quelques êtres dépourvus de matières grasses; enfin on les rencontre partout dans l'organisation, et après l'amidon et le ligneux pour le règne végétal, l'albumine et la fibrine pour le règne animal, elles me semblent y jouer un des principaux rôles parmi les solides. Mais les matières grasses ne sont pas identiques dans toutes les espèces animales ou végétales. Elles varient au contraire avec chacune d'elles, et offrent une liste nombreuse de substances très-analogues en apparence, il est vrai, mais qui néanmoins diffèrent entr'elles d'une manière incontestable, et dont les différences deviendront de plus en plus saillantes, à mesure que la science deviendra plus pénétrante et plus profonde. Sous ce rapport, au reste, il existe une analogie remarquable entre les corps gras et

les autres principaux élémens solides de la nature vivante. Ainsi toutes les substances que l'on désigne sous le nom générique d'amidon sont loin d'être identiques entr'elles, et c'est avec raison qu'on les distingue par les noms des végétaux qui les ont fournies; ainsi le ligneux du chêne diffère de celui du peuplier; ainsi l'albumine et la fibrine doivent présenter une foule de variétés dans le règne animal.

Aucun tableau ne peut donner une plus haute idée de l'inépuisable fécondité de la création, que celui des matières neutres produites pendant l'organisation des êtres; on conçoit facilement à sa vue, que l'hypothèse de la divisibilité infinie de la matière ait prévalu chez les anciens chimistes auxquels n'avaient point encore été révélées les lumières si fécondes de l'isomérie; car c'est la découverte de cette propriété inattendue de la matière qui seule nous permet aujourd'hui de comprendre la multiplicité incalculable de ses formes, et qui ouvre à la chimie organique surtout une carrière nouvelle et pleine d'avenir.

Les corps gras, solides ou liquides, se montrent donc aussi variés dans leurs formes et leurs caractères que les êtres dans le sein desquels ils ont pris naissance, et s'il est vrai qu'ils peuvent être regardés, pour la plupart, comme des mélanges, en proportions différentes, de deux principes immédiats d'inégale consistance, il faut se hâter d'ajouter que ces principes eux-mêmes varient au moins dans le plus grand nombre des matières grasses, et que cette première et curieuse donnée de leur analyse, au lieu de restreindre leur étude, n'a fait que doubler en quelque sorte la carrière déjà si vaste qu'elle présentait aux recherches de la science.

Cependant la chimie n'a fait encore, pour ainsi dire, que les premiers pas dans cette carrière; car, bien que depuis long-temps l'attention des chimistes se soit portée

sur les corps gras, et qu'à diverses époques ils aient démêlé quelques vérités intéressantes pour leur histoire, ce n'est que depuis les travaux de M. Chevreul qu'ils ont pu se former une première idée de leur nature.

Avant cette époque, la science n'offrait sur cette branche importante de la chimie organique que des notions vagues et incertaines; lorsque M. Chevreul, s'attachant à son étude avec une patience et une sagacité qu'on ne saurait trop admirer, et ne la quittant qu'après avoir imprimé à ses résultats une rare perfection, jeta une vive lumière sur la composition intime des corps gras et sur la nature des altérations que les alcalis leur font éprouver.

Plus tard MM. Bussy et Le Canu étudièrent la distillation de l'axonge, du suif, du blanc de baleine et de plusieurs huiles végétales, et arrivèrent à des résultats d'un haut intérêt.

Enfin le beau mémoire de ces mêmes chimistes sur l'huile de ricin vint établir un nouveau fait capital, en prouvant que cette huile singulière n'était formée ni d'oléine ni de stéarine, et se distinguait par des propriétés inattendues des autres huiles végétales examinées jusqu'à ce jour.

Cependant l'histoire des matières grasses est peu avancée, si l'on compare le chemin parcouru à celui qui reste encore à parcourir; car, bien que l'on connaisse d'une manière assez précise l'action que les alcalis et la chaleur exercent sur quelques-unes de ces matières, ce n'est qu'avec réserve qu'on doit généraliser les conséquences des faits observés. Il y aurait présomption à les étendre à d'autres corps que ceux sur lesquels ces mêmes faits ont été constatés, et, quand on se bornerait à l'étude des modifications que les alcalis et la chaleur peuvent produire sur les corps gras qui n'ont point encore été observés sous leur influence, on serait assuré d'avance d'une riche moisson de résultats importans. Il suffit pour s'en convaincre

de se rappeler le mémoire de MM. Bussy et Le Canu sur l'huile de ricin.

Que si l'on vient ensuite à rechercher à quel point la science a conduit jusqu'ici les nombreuses questions qui se présenteraient encore à l'observateur qui voudrait tracer l'histoire des corps gras, on est frappé de l'obscurité qui règne encore sur cette branche de la chimie organique.

S'agit-il en effet des modifications que l'air leur fait éprouver, on voit, il est vrai, qu'il les acidifie pour la plupart au bout d'un temps plus ou moins long; mais veut-on approfondir le phénomène de l'absorption de l'oxigène par quelques huiles, ou la propriété si curieuse de plusieurs autres d'être siccatives, ou l'action que le chlore et d'autres agens analogues exercent sur les corps gras en général, on a beau interroger la science, elle reste muette sur ces sujets; on rencontre bien çà et là quelques observations, mais elles ne présentent ni liaison ni profondeur. On sait bien que le chlore, les acides nitrique et hyponitrique, et le nitrate acide de mercure, réagissent sur quelques huiles et en altèrent la consistance, mais personne n'a recherché le genre de modification qu'ils lui font subir, ni les produits nouveaux qui en résultent. Enfin, sans parler d'une foule d'autres questions importantes qu'il me serait facile de soulever sur les propriétés chimiques des corps gras, sans parler de plusieurs observations curieuses qu'on s'est borné à signaler sans les approfondir, il me suffit ici d'ajouter que pour distinguer entre elles les graisses diverses, et les huiles en particulier, il existe à peine quelques caractères; encore manquent-ils de précision, et sont-ils insuffisans dans la plupart des circonstances.

Ainsi, par exemple, il n'existe aucun moyen de juger immédiatement si une huile est siccative ou non siccative; à plus forte raison ne sait-on pas distinguer entre

elles les huiles qui appartiennent à l'une ou à l'autre de ces deux grandes divisions.

Tel est l'état actuel de la science des corps gras, et l'exposé qui précède me semble suffire pour montrer que cette science est encore naissante et qu'elle offre pour long-temps aux chimistes des sujets de recherches et de méditations.

Parmi les huiles végétales, la plus intéressante par l'étendue de ses usages et l'importance du commerce dont elle est l'objet est sans contredit l'huile d'olives : c'est celle aussi qu'on a le plus d'intérêt à mélanger d'huiles étrangères, et dont les falsifications ont été le plus soigneusement étudiées.

Plusieurs procédés ont été indiqués pour découvrir dans l'huile d'olives la présence de l'huile de pavots qui lui est souvent associée dans le commerce. Les différences d'odeur, de saveur, de viscosité des deux huiles, et surtout la propriété de l'huile d'olives de se congeler à la température de sept à huit degrés au-dessus de zéro, tandis que celle de pavots reste encore liquide à plusieurs degrés au-dessous ; tels sont les seuls caractères qui ont long-temps servi pour les distinguer; mais ils sont loin de présenter une précision satisfaisante, aussi M. Poutet, pharmacien distingué de Marseille, et M. Rousseau se sont-ils occupés de les remplacer par des essais plus positifs.

Ce dernier, prenant pour point de départ l'inégale conductibilité électrique des huiles d'olives et de graines, a imaginé son diagomètre qui aurait complétement résolu le problème, s'il eût été un instrument plus simple et plus facile à manier.

Le procédé chimique proposé par M. Poutet, moins précis dans ses indications, est à la portée de tout le monde, mais il ne permet guères d'apprécier dans l'huile d'olives moins d'un dixième d'huile étrangère, et laisse

ainsi beaucoup à désirer encore. D'ailleurs M. Poutet s'est borné à signaler le fait de la solidification de l'huile d'olives sous l'influence de son réactif, mais il ne s'est occupé ni d'en rechercher l'agent spécial, ni de reconnaître les nouvelles propriétés que développait dans l'huile d'olives cette singulière métamorphose.

J'ai repris ce sujet au point où il l'avait laissé, et ce sont les résultats auxquels je suis parvenu que j'ai cru devoir exposer dans cette thèse.

Examen du réactif de M. Poutet.

Le premier point, le point le plus essentiel à éclaircir pour la connaissance des phénomènes dont j'entreprends l'étude, c'est de déterminer la composition du nitrate acide de mercure, qui constitue le réactif de M. Poutet; c'est de constater s'il agit par un seul de ses élémens ou par leur ensemble, et dans le premier cas, de reconnaître quel est celui de ses élémens qui produit dans l'huile d'olives la transformation remarquable que M. Poutet y a signalée; c'est de rechercher enfin si cette huile est la seule qu'il puisse solidifier.

D'après M. Poutet, l'influence que son réactif exerce sur l'huile d'olives devrait appartenir toute entière au deuto-nitrate mercuriel qu'il renferme; d'autre part, dans un rapport (1) sur le mémoire publié par M. Poutet, M. Pelletier regarde le même réactif comme essentiellement formé de proto-nitrate de mercure mélangé d'un peu de deuto-nitrate.

Ainsi, comme on le voit, ces deux observateurs n'ont attaché aucune importance au nitrite, ou mieux à l'hypo-nitrate de mercure qui existe toujours dans le nitrate

---

(1) Journal de Pharmacie, tom. VI, pag. 77, 1820.

acide préparé à froid, et toute leur attention s'est portée sur les nitrates qui constituent la plus grande partie du réactif.

Nous allons reconnaître cependant que ces deux sels sont étrangers à la solidification de l'huile d'olives, et que c'est à l'hypo-nitrate mercuriel, ou plutôt à l'acide hyponitrique qu'il renferme, que le phénomène doit être attribué tout entier.

Voici comment je suis arrivé à cette conclusion :

L'analyse m'ayant démontré que le réactif de M. Poutet était formé de proto et de deuto-nitrate, et d'hypo-nitrate de mercure dissous dans un excès d'acide, j'ai successivement soumis l'huile d'olives à l'action de l'oxide de mercure, de l'acide nitrique, des proto et deuto-nitrates de mercure, et j'ai vu non sans surprise qu'aucun de ces agens ne déterminait la solidification rapide qu'il est si facile de produire avec la liqueur d'épreuve de M. Poutet.

Pour expliquer le phénomène il ne me restait plus de ressource que dans l'hypo-nitrate mercuriel, mais la difficulté de préparer ce sel mettait un nouvel obstacle à la solution du problème; lorsqu'il me vint à l'esprit que, l'oxide de mercure isolé ou combiné à l'acide nitrique n'ayant point part à la réaction dont je cherchais la cause, il était probable que cette cause se trouvait toute entière dans l'acide hyponitrique.

Je fis donc passer sous une cloche pleine de mercure une certaine quantité d'huile d'olives, puis 200 volumes de deutoxide d'azote et 100 volumes d'oxigène. A mesure que ce dernier gaz, arrivant au contact du deutoxide, se transformait en acide hyponitrique, celui-ci était à l'instant absorbé par l'huile, et à peine tout l'oxigène était introduit, que déjà les deux gaz avaient disparu, et qu'il ne restait plus dans la clocle que le mercure et l'huile échauffée et rendue verdâtre par l'acide hyponi-

trique qu'elle avait absorbé. Sa consistance d'ailleurs n'avait nullement changé, mais bientôt elle se troubla, et ce ne fut pas sans une vive satisfaction qu'au bout de deux heures environ je la vis complétement solide et tout-à-fait semblable au produit de la réaction du nitrate acide de mercure de M. Poutet sur l'huile d'olives pure.

Cette expérience répétée avec l'acide hyponitrique liquide, obtenu par la distillation du nitrate de plomb, me réussit également, de sorte qu'il ne me resta plus aucun doute sur l'influence exclusive de l'acide hyponitrique sur le phénomène curieux observé par M. Poutet.

Cependant M. Pelletier, dans le rapport que j'ai déjà cité, avait émis des doutes sur l'existence de l'acide hyponitrique dans le nitrate acide de mercure, et avait cru pouvoir attribuer à la réaction de l'acide sulfurique sur l'acide nitrique l'effervescence de gaz rutilant qui s'y manifeste quand on y verse de l'acide sulfurique.

Il était nécessaire de fixer les idées à cet égard, et d'établir le fait important que je venais de reconnaître sur des preuves incontestables. C'est dans ce but que j'ai entrepris les expériences dont je vais énoncer les résultats.

Le réactif de M. Poutet, préparé à froid dans les proportions de sept parties et demie d'acide nitrique à 38° et de six parties de mercure, est d'ordinaire complétement liquide; quelquefois cependant, lorsque la température est basse, il s'en dépose des cristaux; l'acide sulfurique en dégage d'abondantes vapeurs d'acide hyponitrique.

Placé sous le récipient de la machine pneumatique, au moment même où il vient d'être préparé, il entre en ébullition sans fournir ni acide hyponitrique, ni deutoxide d'azote, car il ne se manifeste aucune rutilance sous la cloche, ni lorsqu'elle est vide, ni lorsqu'on y fait rentrer de l'air.

Une certaine quantité de cette liqueur, récemment

préparée et dégageant abondamment de l'acide hyponitrique au contact de l'acide sulfurique, a été partagée en deux flacons. L'un, exactement rempli, a été bouché avec soin ; l'autre est resté ouvert. Au bout d'un mois, la liqueur contenue dans le flacon bouché était complétement liquide, dégageait abondamment de l'acide hyponitrique et solidifiait très-bien l'huile d'olives, elle s'était conservée sans altération. Il en était tout autrement de celle qui avait été abandonnée à l'influence de l'air, il avait suffi de quelques jours pour qu'elle déposât des cristaux de nitrate de mercure, incapables de dégager de l'acide hyponitrique au contact de l'acide sulfurique, tandis que le liquide qui les surnageait jouissait encore de cette propriété. Mais, au bout du mois, ce liquide lui-même ne présentait plus aucune trace d'acide hyponitrique, et, comme il était facile de le prévoir, il ne changeait plus la consistance de l'huile d'olives.

D'autre part, je me suis assuré que des cristaux secs de proto et deuto-nitrate de mercure pouvaient être triturés avec de l'acide sulfurique sans dégager d'acide hyponitrique ; et cependant si, comme M. Pelletier l'a supposé, ce gaz pouvait résulter uniquement de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide nitrique, ce serait dans cette occasion surtout qu'il devrait se produire, puisque l'acide solidifié dans le nitrate cristallisé est plus concentré que l'acide liquide du réactif de M. Poutet. Il est facile de vérifier d'ailleurs que l'acide sulfurique peut être mélangé avec la moitié de son poids d'acide nitrique à 38°, sans qu'il en résulte autre chose que des vapeurs blanches de ce dernier.

Après toutes ces épreuves, il ne me restait plus, je crois, pour être à l'abri de toute objection, qu'à démontrer l'absenee de l'acide hyponitrique dans le nitrate mercuriel, après la solidification de l'huile d'olives ; il m'a

été facile de fournir cette nouvelle démonstration, en maintenant en fusion pendant quelque temps, à une douce chaleur de bain-marie, de l'huile solidifiée. Le sel mercuriel s'est bientôt précipité sous forme d'un liquide transparent et incolore, qui, par le refroidissement, s'est pris en une masse cristalline dans laquelle l'acide sulfurique n'a démontré aucune trace de gaz hyponitrique.

Ainsi, l'acide hyponitrique est le véritable et unique agent de la solidification de l'huile d'olives, et le réactif de M. Poutet n'est qu'un moyen indirect de le mettre en rapport avec cette huile.

De la réaction de l'acide hyponitrique sur l'huile d'olives.

Ce fait établi, il m'était permis, pour simplifier mes recherches, de dégager l'acide hyponitrique des accessoires inutiles qui l'accompagnent dans le réactif de M. Poutet, et de réduire le problème à l'examen des modifications réciproques de cet acide et de l'huile d'olives pendant leur contact.

Et d'abord il était intéressant, avec ce nouveau réactif réduit à sa plus simple expression, de reconnaître dans quelle proportion il doit être employé pour déterminer la transformation la plus complète de l'huile d'olives.

La volatilité de l'acide hyponitrique pur ne m'aurait pas permis d'arriver à un dosage exact; mais, en le mélangeant avec trois parties d'acide nitrique à 38°, j'ai réussi à lui donner plus de fixité et à faire sans peine les essais que je vais décrire.

La température étant de 16° centigrades, j'ai pesé dans six petits cols droits égaux 100 grains d'huile d'olives, puis j'ai ajouté dans chacun une proportion différente du réactif dont je viens d'indiquer la composition. Je fis en même temps le mélange dans tous les flacons,

et je les abandonnai à eux-mêmes, en agitant toutefois de temps à autre.

Voulant mesurer l'influence de la quantité du réactif sur la rapidité de la transformation de l'huile, j'observai le moment où chacun des mélanges cessa d'être fluide, c'est-à-dire de rester immobile dans le flacon lorsque je le renversais. Lorsqu'on a soin de ne plus agiter l'huile, dès qu'on la voit se troubler, il est facile d'apprécier ce moment à une minute près environ; ce qui permet une exactitude dont il serait impossible d'approcher en s'arrêtant à tout autre point de vue.

Le tableau suivant indique les proportions relatives d'huile d'olives et d'acide hyponitrique que j'ai mélangées dans chaque flacon, et le temps qui a été nécessaire pour solidifier ces divers mélanges.

HUILE D'OLIVES.	ACIDE HYPONITRIQUE.	TEMPS NÉCESSAIRE A la solidification.
100 grains.	$\frac{1}{33}$	70 minutes.
Id.	$\frac{1}{50}$	78 *id.*
Id.	$\frac{1}{75}$	84 *id.*
Id.	$\frac{1}{100}$	130 *id.*
Id.	$\frac{1}{200}$	435 ou 7 heures $\frac{1}{4}$.
Id.	$\frac{1}{400}$	Action nulle.

On voit ainsi qu'un *demi-centième* d'acide hyponitrique suffit pour solidifier l'huile d'olives. Le phénomène se produit beaucoup plus lentement, il est vrai, qu'avec une dose plus forte, mais la consistance devient à peu près la même; et ce qu'il y a de remarquable, c'est que le temps employé pour opérer cette solidification, avec un demi-centième d'acide hyponitrique, est précisément

égal à celui qu'exigeraient huit centièmes du réactif de M. Poutet pour produire le même résultat. Il semble qu'on puisse en conclure que ce réactif contient un seizième de son poids d'acide hyponitrique. D'ailleurs, quelle que soit l'origine des huiles d'olives que l'on examine, pourvu qu'elles soient pures, lorsqu'on les traite dans les mêmes circonstances par des doses égales de mon réactif, elles se comportent de la même manière et ne présentent pas de différences sensibles dans les temps nécessaires à leur solidification.

Si au lieu de se borner à traiter l'huile d'olives par quelques centièmes d'acide hyponitrique, on la mélange avec le quart de son poids de ce réactif, en ayant soin de l'ajouter par petites portions, de nouveaux phénomènes se produisent; il se dégage beaucoup de chaleur, l'huile est soulevée par une assez vive effervescence, et devient verte et visqueuse au lieu de prendre une consistance solide. Dans cet état, vient-on à la mélanger avec cinq ou six fois son poids d'huile d'olives, elle agit sur elle comme l'acide hyponitrique lui-même, et la solidifie.

Il me semble résulter de toutes les observations précédentes, que l'acide hyponitrique employé dans certaines proportions exerce sur l'huile d'olives une action constante, et qu'il suffit d'une partie de cet agent énergique pour en transformer 200 parties en un corps gras solide, mais auquel on n'a pas reconnu jusqu'ici d'autre caractère que sa solidité.

Cette propriété remarquable de l'huile d'olives la distinguerait entièrement des autres huiles, si aucune ne la partageait avec elle; mais l'analogie de composition et de caractère qu'elle présente avec plusieurs autres huiles végétales ne me permettait pas de supposer qu'elle eût seule le privilége d'éprouver, sous l'influence de l'acide hyponitrique, une modification si complète; aussi, dès

le début de mes recherches, j'ai examiné plusieurs autres huiles sous ce point de vue, et il m'a été facile de reconnaître que les huiles d'amandes douces et amères, de noisettes, de noix d'acajou, de ricin et de colza, possédaient, comme l'huile d'olives, la faculté singulière d'être transformées en graisses solides par le nitrate acide de mercure et l'acide hyponitrique.

J'ai cru devoir réunir dans un tableau comparatif les temps nécessaires à la solidification de chacune des huiles que je viens de citer.

A la température de 17°, 12 grains d'un mélange d'acide nitrique et d'acide hyponitrique, représentant 3 grains d'acide hyponitrique anhydre, ont été mêlés avec 100 grains de chacune des huiles suivantes :

NOMS DES HUILES.	Couleurs qu'elles prennent immédiatement après leur mélange avec le réactif.	Nombre de minutes écoulées avant leur solidification.	Rapport des nombres de minutes, celui de l'huile d'olives étant pris pour 10.
Huile d'olives.	Vert bleuâtre. . .	73′	10,0
— d'amandes douces. .	Blanc sale.	160′	22,2
— d'amandes amères. .	Vert foncé.	160′	22,2
— de noisettes.	Vert bleuâtre. . . .	103′	14,0
— de noix d'acajou. . .	Jaune soufre. . . .	43′	6,0
— de ricin.	Jaune doré.	603′	82,6
— de colza.	Jaune brun.	2400′	328,0

On voit à l'inspection de ce tableau que la comparaison des temps nécessaires à la solidification de chacune des huiles qu'il renferme établit positivement l'identité des huiles d'amandes douces et d'amandes amères, et distingue au contraire les autres entr'elles par des différences très-remarquables.

Les huiles de lin, de chènevis, de noix, de pavots, de

faîne et de moutarde noire, traitées chacune par $\frac{1}{50}$ de leur poids d'acide hyponitrique, n'ont pas changé de consistance, et n'ont éprouvé de modification apparente que dans leurs couleurs.

L'huile de pavots est devenue légèrement jaune, celle de faîne et de noix ont pris une teinte rose caractéristique. Au bout de quelques jours la plupart contenaient un peu de dépôt. Plus tard enfin toutes ces huiles présentaient une couleur analogue à celle de la teinture d'iode, les huiles de pavots et de faîne se distinguaient des autres par une nuance moins foncée.

Il résulte de cet exposé que, si on n'a pas remarqué jusqu'ici dans les huiles d'autres différences essentielles que celle qui les a fait classer en huiles siccatives et huiles non siccatives, aujourd'hui on peut les distinguer entre elles par un autre trait de caractère fondé sur leurs rapports avec l'acide hyponitrique, et les partager en huiles solidifiables et en huiles non solidifiables sous l'influence de ce réactif (1).

Vient-on ensuite à comparer cette nouvelle classification à la première, on s'aperçoit bientôt qu'en exceptant l'huile de ricin, que ses propriétés singulières autorisent à mettre hors de ligne, ces deux classifications se correspondent et que les huiles *non siccatives* sont en même temps *solidifiables*, tandis que les huiles *siccatives* résistent à l'action de l'acide hyponitrique.

Ainsi ces deux propriétés concourent à faire ressortir de profondes différences entre les huiles, et à montrer combien est vague et superficiel le système qui les présente comme ne se distinguant entre elles que par les

(1) La stéarine et l'oléine de porc éprouvent aussi des modifications analogues sous l'influence du même réactif. Toutes deux acquièrent une grande consistance, et se transforment par la saponification en une matière grasse, acide, fusible de 57 à 58 degrés centigrades, mais dont je n'ai pas encore étudié complétement les propriétés.

proportions variables d'oléine et de stéarine qui les constituent.

En outre, à moins d'exceptions peu probables à la relation que je viens de reconnaître entre les propriétés siccatives ou non siccatives des huiles, et les modifications que l'acide hyponitrique leur fait éprouver, cette relation paraît assez bien établie pour qu'il suffise à l'avenir de savoir qu'une huile est ou non siccative, pour être assuré en même temps qu'elle est ou n'est pas solidifiable par l'acide hyponitrique et réciproquement.

D'ailleurs ce réactif remarquable n'est pas seulement utile pour distinguer entre elles les huiles siccatives et les huiles non siccatives ; il peut encore, avec plus d'avantage que le nitrate acide de mercure, être employé pour reconnaître les proportions relatives d'un mélange de deux huiles de nature différente, et particulièrement de l'huile d'olives et de l'huile de pavots.

M. Poutet, dans les épreuves auxquelles il soumet l'huile d'olives pour y reconnaître la présence des huiles de graines, se borne à l'examen de la densité qu'elle présente après l'action de son réactif; aussi ne peut-il guères y distinguer moins d'un dixième d'huile de pavots. En m'attachant à une considération d'un autre genre, j'ai pu, avec le même réactif, apprécier un centième d'huile de pavots.

Cependant, comme le nitrate de mercure n'est pas toujours constant dans sa composition, soit qu'il abandonne des cristaux, soit que la chaleur qui se dégage pendant la dissolution du mercure influe plus ou moins sur la quantité de nitrate qui se forme, je lui ai préféré dans mes essais l'emploi d'une dissolution en proportions déterminées d'acide hyponitrique, dans l'acide nitrique à 35 degrés.

Du reste, j'introduis les huiles dans des petits cols droits de même dimension, je les agite avec des doses

égales de réactif, je note exactement le moment du mélange, et je les abandonne à elles-mêmes, en ayant soin d'observer l'instant où l'huile est assez épaissie pour que je puisse renverser le col droit sans altérer le niveau de sa surface.

En opérant de cette manière sur 100 grains d'huile d'olives, à la température de 10 degrés, avec 4 grains d'un mélange de trois parties d'acide nitrique à 35 degrés, contre une partie d'acide hyponitrique, j'ai remarqué que la solidification de l'huile d'olives était retardée de 40 minutes par un centième d'huile de pavots, de 90 minutes par un vingtième, et d'un temps beaucoup plus long par un dixième.

En agissant avec des mélanges d'acide nitrique et hyponitrique en proportions différentes de celles que j'ai indiquées, et à des températures plus ou moins élevées, j'ai obtenu des résultats différens, mais toujours correspondans à ceux que je viens de citer, et souvent beaucoup plus saillans encore.

Au reste, comme il est difficile de se placer toujours exactement dans les mêmes conditions de température, il convient, lorsqu'on veut obtenir des résultats exacts à un centième près, de soumettre à l'action du réactif, en même temps que l'huile qu'on veut essayer, de l'huile d'olives pure, et même des mélanges en proportions déterminées, qui, se trouvant ainsi placées dans les mêmes conditions que l'essai, peuvent lui servir de terme de comparaison.

En suivant cette marche, on arrive à des données analytiques bien plus précises et plus délicates que celles du procédé de M. Poutet, et il est facile de saisir des proportions d'huile de pavots qui lui échapperaient infailliblement.

Tels sont les phénomènes que présentent les corps gras que j'ai observés dans les circonstances diverses où

je les ai soumis à l'influence de l'acide hyponitrique. Tous indiquent entre ces corps des différences plus essentielles qu'on ne les avait supposées jusqu'ici, et la véritable métamorphose que plusieurs subissent manifeste les modifications que l'acide hyponitrique produit dans leur constitution chimique.

Ces transformations de quelques huiles en graisses solides, à peine remarquées jusqu'ici, ne paraissent avoir encore excité l'intérêt d'aucun chimiste ; mais, la connaissance des réactions qui les produisent me les ont fait voir sous un jour plus favorable, et j'ai dû chercher à en approfondir la nature.

J'ai étudié jusqu'ici les huiles solidifiées d'olives, d'amandes douces (1), de noisettes, de noix d'acajou et de ricin : les quatre premières m'ayant offert des propriétés et des produits analogues, j'en vais tracer une histoire commune ; l'huile de ricin, au contraire, étant restée après sa transformation aussi distincte des autres huiles qu'elle l'était déjà auparavant, j'en ferai l'objet d'un chapitre spécial.

Des huiles solidifiées d'olives, d'amandes douces, de noisettes et de noix d'acajou.

Ces huiles solides sont blanches ou jaunâtres, suivant qu'elles sont le produit de l'acide hyponitrique ou du nitrate de mercure. Dans les deux cas leur odeur est celle de la pommade citrine, et au bout de quelques jours leur surface présente une sorte d'efflorescence d'une blancheur parfaite et beaucoup plus légère que la masse. L'alcool à 36° les dissout en très-petite quantité, mais leur enlève facilement la matière jaune qui les colore.

---

(1) L'huile d'amandes amères étant identique avec celle d'amandes douces, je n'ai pas cru devoir en faire un examen particulier.

Elles n'altèrent pas le papier bleu de tournesol, lorsqu'elles se sont formées sous l'influence de l'acide hyponitrique; mais, lorsqu'elles résultent de l'action du nitrate de mercure sur les huiles dont elles dérivent, elles sont légèrement acides, et présentent quelques particularités dépendantes des composés qui accompagnent l'acide hyponitrique dans ce dernier réactif.

Toutes ces propriétés sont communes aux quatre espèces d'huiles dont les noms figurent en tête de ce chapitre; quant à celles que je vais décrire, je dois avouer ici que je ne les ai constatées que dans l'huile d'olives, mais par analogie je crois pouvoir les attribuer également aux huiles d'amandes douces, de noisettes et de noix d'acajou.

Quoi qu'il en soit, l'huile d'olive solidifiée par le nitrate de mercure rougit le tournesol (1), et au bout de quelque temps sa couleur, qui d'abord était jaune, devient grisâtre. Si on la traite alors par l'éther froid, celui-ci dissout la matière grasse et met à nu le mercure métallique très-divisé, tandis que, si on fait agir le dissolvant peu de temps après la solidification de l'huile, il ne laisse pour résidu que du nitrate de mercure. Dans tous les cas si on évapore l'éther on obtient la matière grasse elle-même.

Cette matière, ainsi débarassée du nitrate mercuriel que l'éther ne dissout pas, devrait être identique avec l'huile d'olive solidifiée par l'acide hyponitrique, cependant elle s'en distingue encore. Toutes deux, il est vrai, se colorent en rouge briqueté par la potasse; mais, tandis que cette dernière se colore aussi en rouge par l'ammoniaque et l'hydrosulfate d'ammoniaque, la première est colorée

---

(1) Cette observation s'explique facilement par l'action que la matière grasse exerce à la longue sur l'acide nitrique et l'oxide de mercure dont elle absorbe l'oxigène

en brun marron par l'ammoniaque et en noir par l'hydrosulfate de la même base, ainsi que M. Planche l'a reconnu en 1827, en examinant de la pommade citrine préparée avec l'huile d'olive. La coloration produite par la potasse, étant commune aux deux matières comparées, appartient sans doute au corps gras lui-même ; au contraire la coloration en noir de l'une des deux par l'hydrosulfate d'ammoniaque semble y indiquer la présence du mercure. M. Planche, qui le premier a observé ce fait, a cru pouvoir l'attribuer à une petite quantité d'oléate ou de maragrate de mercure dissoute par l'éther avec la matière grasse. Mes recherches m'ont fourni l'occasion de vérifier la justesse de cette supposition, à cela près cependant que le sel mercuriel n'est ni un oléate ni un margarate, mais bien un sel particulier contenant un acide nouveau que je ferai connaître dans la suite de cette thèse.

Je me suis assuré qu'il en était ainsi en traitant par l'éther un mélange d'huile d'olives solidifiée et du sel nouveau dont je viens de parler. La dissolution évaporée à siccité a laissé un résidu qui s'est coloré en noir par l'hydrosulfate d'ammoniaque.

L'huile d'olive solidifiée, chauffée avec de l'alcool, perd sa couleur jaune et devient blanche comme l'axonge ; si alors on la comprime dans du papier non collé, elle lui cède une très-petite proportion de matière huileuse, et se trouve ainsi amenée à l'état de pureté. Je lui ai donné le nom d'élaïdine (de ἐλαις, ελαιδος, olive, olivier). Ce nom particulier sera bientôt justifié par l'exposition des propriétés qui la distinguent des autres matières grasses étudiées jusqu'ici. Je l'applique également aux huiles solides d'amandes douces, de noisettes et de noix d'acajou, et il désigne ainsi, comme celui d'oléine ou de stéarine, un genre particulier de matières grasses, tirant son nom de l'huile d'olives qui en a fourni le premier individu.

De l'élaïdine.

L'élaïdine pure n'est colorée ni par la potasse, ni par l'ammoniaque, ni par l'hydrosulfate d'ammoniaque, ce qui prouve que la couleur développée par ces réactifs dans l'élaïdine jaune n'appartient pas à la matière grasse elle-même, mais à la matière jaune qui l'accompagne et dont l'alcool la dépouille. Elle se fond à 36 degrés centigrades, et se dissout en toute proportion dans l'éther sulfurique. Mais il n'en est pas de même de l'alcool à 0,8975 de densité bouillant, car il n'en faut pas moins de 200 parties pour dissoudre une partie d'élaïdine; par le refroidissement la dissolution se trouble sans cristalliser.

Saponification de l'élaïdine.

Si l'on traite à chaud quatre parties d'élaïdine par une partie de potasse ou de soude caustique et deux parties d'eau, la saponification s'opère avec facilité sans présenter aucun phénomène digne de remarque. Il se forme de la glycérine et une matière grasse acide qui s'unit à la potasse ou à la soude.

Le savon ainsi obtenu est soluble dans l'eau, surtout à chaud; mais pour peu que sa dissolution soit concentrée elle se prend en masse transparente par le refroidissement; d'ailleurs cette dissolution aqueuse mousse par l'agitation, et, si l'on y ajoute une quantité suffisante d'hydrochlorate de soude, le savon en partie décomposé se sépare tout entier du liquide et se réunit à sa surface.

L'acide hydrochlorique le décompose facilement à chaud, et met en liberté une matière grasse acide qui se présente d'abord sous forme d'une huile fluide, et se congèle par le refroidissement en une masse solide et cristalline.

Cet acide diffère de tous les acides gras connus, je l'ai désigné sous le nom d'acide *élaïdique.*

Il est également le résultat de la saponification de l'élaïdine, des huiles d'olives, d'amandes douces, de noisettes, et de noix d'acajou.

Ainsi que l'élaïdine elle-même, l'acide élaïdique ne s'obtient pas immédiatement avec son point de fusion caractéristique, lorsqu'il n'est point préparé avec de l'élaïdine purifiée; il fond ordinairement à 5 ou 6 degrés au-dessous ; mais la quantité de matière huileuses que cette légère différence y suppose est si faible que j'ai cru pouvoir la négliger sans inconvénient. Aussi me paraît-il juste dès à présent d'admettre que l'acide hyponitrique transforme les huiles d'olives, d'amandes douces, etc., en élaïdine, et que cette élaïdine elle-même, traitée par les alcalis, se décompose en glycérine et en acide élaïdique.

De l'acide élaïdique.

Cet acide, quelle que soit son origine, fond à la température de 44 degrés centigrades, et rougit fortement le papier bleu de tournesol humide. Dissout à chaud dans l'alcool, il s'en dépose par le refroidissement en petites paillettes nacrées et brillantes comme l'acide borique, et qu'il serait déjà facile de distinguer des autres acides gras solides par la facilité avec laquelle elles cristallisent et surtout par leur éclat.

L'éther sulfurique le dissout en toutes proportions, lorsqu'il est fondu, et ne lui présente plus ainsi aucune résistance de cohésion. Il est également soluble en toutes proportions dans l'alcool bouillant, et même sa solubilité est telle qu'à la température de 36 degrés il suffit encore d'une partie d'alcool à 0,60 de densité ou 22° Baumé pour en tenir en dissolution cinq parties, tandis que soixante parties du même alcool peuvent à peine dissoudre une

partie d'acide margarique à la température de l'ébullition.

Soumis à l'action de la chaleur, l'acide élaïque distille en grande partie sans être altéré ; enfin, si on le calcine avec l'oxide de cuivre, il se transforme en eau et en un gaz que la potasse absorbe sans laisser de résidu.

Il sature les bases salifiables et dégage même l'acide carbonique des carbonates alcalins. Cette dernière propriété fournit un moyen très-simple de former des élaïdates atomiques, tandis que le procédé indiqué par M. Chevreul pour saturer les acides gras, et qui consiste à les traiter par les alcalis caustiques, entraîne beaucoup de longueur et de difficultés.

Des Élaïdates.

Veut-on, par exemple, préparer de l'élaïdate neutre de soude, il suffit de chauffer l'acide élaïdique avec un excès de carbonate de soude dissout dans l'eau ; l'acide enlève la base au carbonate, se sature et se dissout, tandis que l'acide carbonique se dégage, ou se porte sur le carbonate non décomposé pour le transformer en bi-carbonate. On évapore la disssolution à siccité, et on traite le résidu à chaud par l'alcool à 40° qui dissout l'élaïdate et n'agit ni sur le carbonate ni sur le bi-carbonate. Par le refroidissement l'élaïdate cristallise en paillettes argentées, plus légères, et surtout plus brillantes encore que l'acide élaïdique lui-même.

En adoptant ce procédé on n'a pas à craindre de laisser un excès de base dans le sel, et l'on s'épargne les nombreuses et fatigantes manipulations qui sont inévitables lorsqu'on emploie les alcalis caustiques.

L'élaïdate de soude se dissout facilement dans l'eau chaude, et par un refoidissement ménagé cristallise en aiguilles brillantes.

Si la dissolution est très-étendue d'eau, et formée par

exemple de 1000 parties d'eau pour une partie d'élaïdate, la liqueur sensiblement limpide d'abord se trouble bientôt en devenant alcaline, présente des zones nacrées lorsqu'on l'agite et dépose de petites paillettes cristallines de bi-élaïdate.

L'élaïdate de potasse et celui d'ammoniaque s'obtiennent par le même moyen que celui de soude, le premier cristallise en aiguilles légères et brillantes ; tous deux sont solubles dans l'alcool et dans l'eau surtout à chaud, les élaïdates insolubles se préparent facilement par double décomposition entre des dissolutions aqueuses d'élaïdate de soude et d'un sel soluble quelconque.

L'élaïdate de magnésie ne paraît pas sensiblement soluble dans l'eau, cependant il se sépare difficilement de la liqueur dans laquelle il a été formé; d'ailleurs il est très-peu soluble même dans l'alcool à 40 degrés.

L'élaïdate de plomb est un peu plus soluble dans l'alcool que celui de magnésie, mais il est complétement insoluble dans l'eau.

L'élaïdate de mercure n'offre rien d'intéressant, si ce n'est qu'il est un peu soluble dans l'éther, et par cette propriété peut rendre raison de la présence du mercure dans la pommade citrine dissoute par l'éther.

Je n'ai pas cru devoir pousser plus loin l'étude des élaïdates, qui ne me paraissait offrir aucune spécialité remarquable; mais j'ai cherché à déterminer la capacité de saturation de l'acide élaïdique et la quantité d'eau qu'il renferme lorsqu'il est hydraté.

Bien persuadé que le procédé d'analyse le plus simple et le plus exempt de manipulations est toujours aussi le plus exact, j'ai cru pouvoir arriver à des résultats satisfaisans en calcinant l'élaïdate de soude dans un creuset de platine au point de détruire entièrement la matière grasse, et de laisser seulement un résidu de carbonate alcalin. Décomposant alors dans le creuset lui-même ce

carbonate par l'acide sulfurique, et calcinant fortement pour chasser tout l'acide en excès, j'espérais que le sulfate ainsi formé me représenterait toute la soude contenue dans le sel; j'avais évité dans cette analyse toute espèce de manipulation, et je me croyais dans les conditions les plus favorables à l'exactitude. Mais, bien que les résultats de plusieurs essais de ce genre s'accordassent assez bien entre eux, cependant ils m'ont toujours présenté des proportions de bases un peu trop faibles, ainsi que je l'ai reconnu plus tard, sans pouvoir découvrir cependant aucune cause d'erreur capable d'altérer ainsi leur précision.

L'analyse de l'élaïdate d'argent m'a fourni des données plus nombreuses, et dont la rigueur ne me paraît pas devoir être mise en doute.

En effet, un élaïdate métallique, et celui d'argent en particulier, présentait plus de chances de succès qu'un élaïdate alcalin, à cause du poids plus considérable de son oxide, et d'ailleurs il permettait d'apprécier la quantité d'eau que l'acide élaïdique absorbe, lorsqu'on le dégage par la voie humide d'une combinaison dont l'eau ne fait point partie.

0gr.,800 d'élaïdate d'argent sec, décomposés par l'acide nitrique, ont donné 0gr.,582 d'acide élaïdique hydraté et 0gr.295 de chlorure d'argent, qui correspondent à 0gr.239 d'oxide d'argent.

Acide hydraté.	0gr.,582
Oxide d'argent.	0gr.,239
	0gr.,821

	gram.		
Acide anhydre .	0,561	100	
Oxide d'argent.	0,239	42,60	qui représentent 2,935 d'oxigène,
	0,800		
Eau.	0,021	2,63	qui représentent 2,338 d'oxigène.

Ainsi, dans les élaïdates neutres, la quantité d'acide

paraît être à la quantité d'oxigène de la base, comme 100 est à 3, et à l'oxigène de l'eau, comme 100 est à 2,5.

Distillation de l'élaïdine.

L'élaïdine chauffée rapidement dans une cornue de verre entre bientôt en ébullition; une odeur vive et pénétrante se fait sentir, il se dégage des gaz et on recueille dans le récipient un produit liquide qui forme à peu près la moitié du volume de l'élaïdine employée, et par le refroidissement se prend en masse de consistance butyreuse.

Ce produit contient de l'eau, de l'acide acétique, une huile volatile odorante, un liquide huileux empyreumatique et se caractérise surtout par l'acide élaïdique qu'il renferme.

On sépare cet acide des autres substances qui l'accompagnent à l'aide de lavages à l'eau chaude, de la pression entre des feuilles de papier Joseph et de dissolutions et de cristallisations successives dans l'alcool. Amené ainsi à l'état de pureté, il présente les mêmes propriétés que l'acide élaïdique obtenu par l'action des alcalis sur l'élaïdine.

Les derniers produits de la distillation sont assez analogues au premier; ils s'en distinguent essentiellement cependant, parce qu'ils offrent une couleur brune plus foncée et ne contiennent plus sensiblement d'acide élaïdique; tandis que l'on y trouve au contraire un autre acide, cristallisable en petites aiguilles, soluble dans l'eau dont l'acétate de plomb le précipite en blanc, et doué de tous les caractères de l'acide sébacique.

Enfin on trouve au fond de la cornue un léger résidu charbonneux.

La distillation de l'élaïdine de l'huile de noisettes m'a présenté sensiblement les mêmes phénomènes et les

mêmes produits que la précédente. J'ai lieu de croire qu'il en aurait été de même, si j'avais soumis à la même épreuve les élaïdines d'huiles d'amandes douces et de noix d'acajou; et que les observations que je viens de décrire et qui toutes ont été faites sur l'élaïdine de l'huile d'olives appartiennent également aux trois autres.

Telles sont les propriétés principales de l'élaïdine; on voit par l'histoire que je viens d'en tracer que cette matière grasse nouvelle présente beaucoup d'analogie avec la stéarine, mais qu'elle en diffère cependant par des caractères essentiels qui ne permettent pas de les confondre.

Ainsi la stéarine de l'huile d'olives, la moins fusible des stéarines végétales, se fond à 20° centigrades; l'élaïdine au contraire n'entre en fusion qu'à 36°. Toutes deux sont solubles dans l'éther et très-peu dans l'alcool; mais tandis que, sous l'influence des alcalis et de la chaleur, la première fournit de l'acide margarique fusible entre 56 et 60° et à peine soluble dans 60 parties d'alcool à 22°, la seconde donne naissance à un acide soluble, au contraire dans cinq fois son poids (1) du même alcool fusible à 44°, et qui se distingue par l'état de ses cristallisations, soit qu'on l'ait pris à l'éclat de la pureté, soit qu'on l'ait combiné d'abord avec la soude.

Je me borne pour le moment à énoncer les faits tels que je les ai constatés, sans les accompagner d'aucunes réflexions, me réservant de revenir plus tard sur l'ensemble de ce travail pour en faire ressortir avec plus d'avantage les conséquences remarquables. D'ailleurs l'histoire de l'huile de ricin solidifiée doit jeter une lu-

---

(1) Je dois faire remarquer ici, que les différences de fusibilité et de solubilité dans l'alcool qui existent entre l'acide élaïdique et l'acide margarique, sont plus tranchées que celles qui ont paru suffisantes à M. Chevreul pour établir une distinction entre ce dernier acide et l'acide stéarique.

mière nouvelle sur ce sujet, je me hâte donc de l'entreprendre.

De l'huile de ricin.

Depuis les travaux de M. Braconot et surtout de M. Chevreul, le mémoire de MM. Bussy et Le Canu sur l'huile de ricin me paraît être l'ouvrage le plus remarquable qui ait été publié sur les corps gras. Il se distingue et par la nouveauté originale de ses résultats et par le point de vue plus large sous lequel il a fait envisager les matières grasses en général.

Avant lui il semblait que toutes ces matières n'étaient que des mélanges variés d'oléine et de stéarine et qu'elles devaient toutes se réduire à ces deux types. La découverte des propriétés singulières de l'huile de ricin est venue mettre en défaut ce système exclusif, en signalant un corps gras qui, sous l'influence des alcalis et de la chaleur, se transforme en produits nouveaux tout-à-fait distincts de ceux de l'oléine et de la stéarine, et qui par conséquent ne renferme ni l'un ni l'autre de ces deux principes.

Jusqu'ici, en effet, personne n'est parvenu à isoler de l'huile de ricin deux matières d'inégale consistance et correspondantes à l'oléine et à la stéarine des corps gras ordinaires.

En vain M. Planche a soumis à un froid de 21° sous 0 de l'huile de ricin d'Amérique, il n'a pas réussi à troubler sa transparence. M. Boutron, il est vrai, a constaté un résultat différent en agissant sur de l'huile exprimée à froid des amandes du ricin. Il a vu que cette huile se troublait à quelques degrés au-dessous de 0 et déposait lentement une matière blanche, solide, fusible à 37 degrés, soluble dans l'alcool à 40° et parfaitement semblable à la stéarine de l'axonge de porc.

Ce résultat est incontestable sans doute, je l'ai moi-

même reconnu dans tous ses détails, et j'ai constaté en outre que cette matière fournissait au contact des alcalis et de la chaleur un acide fusible à 67°, formant avec la magnésie un sel insoluble dans l'alcool bouillant, et en un mot était tout-à-fait semblable à l'acide stéarique. Mais au lieu de tirer de l'apparition de cette stéarine dans l'huile de ricin, sous l'influence d'un abaissement prolongé de température, les mêmes conséquences que M. Boutron en a déduites, à une époque où, la nature singulière de l'huile de ricin n'étant pas encore connue, il était naturel de chercher à la faire entrer dans le système général des corps gras, je crois au contraire pouvoir regarder cette stéarine comme étrangère à la constitution de l'huile de ricin, et l'attribuer à une formation secondaire.

Si je ne craignais d'interrompre trop long-temps la suite du sujet principal, je pourrais appuyer ici cette opinion sur des observations précises et sur une discussion attentive, mais je les réserve pour une publication ultérieure.

L'huile de ricin se distingue encore des autres huiles par sa solubilité dans l'alcool. M. Planche, qui en même temps que M. Rose a constaté cette propriété remarquable, a reconnu que l'huile de ricin d'Amérique est soluble en toutes proportions dans l'alcool à 40°, tandis que l'alcool à 36° n'en dissout que les trois cinquièmes de son poids.

Mais l'action dissolvante que l'alcool exerce sur l'huile de ricin n'est pas aussi simple qu'elle le paraît d'abord, et dans le cours de mes recherches elle m'a présenté quelques particularités curieuses, d'où il me semble résulter que l'alcool et l'huile de ricin, au lieu de s'unir en vertu d'une affinité simple comme celle qui préside d'ordinaire aux dissolutions, peuvent se combiner en plusieurs proportions définies et variables suivant le

degré de l'alcool, et que cette affinité est tellement précise qu'au delà des proportions des combinaisons elle élimine l'alcool en excès, lui laissant seulement entraîner une très-petite quantité d'huile de ricin.

Je me propose de présenter dans un nouveau Mémoire les observations qui m'ont conduit à cette conséquence, et je me hâte d'arriver à l'étude de l'huile de ricin solidifiée ou plutôt de la *palmine*, car c'est sous ce nom dérivé de *palma christi* que je désignerai dorénavant cette matière.

Action de l'acide hyponitrique sur l'huile de ricin.

Lorsqu'on fait agir sur l'huile de ricin le nitrate acide de mercure (1) ou l'acide hyponitrique dans les mêmes proportions que j'ai indiquées pour l'huile d'olives, elle se transforme en une masse solide et d'une apparence analogue à celle de la cire. D'ailleurs, quel que soit le réactif dont on ait fait usage, la solidification de l'huile de ricin est environ huit fois plus lente que celle de l'huile d'olives placée dans les mêmes circonstances.

Après l'addition du réactif, l'huile de ricin se colore en jaune doré, et reste liquide pendant plusieurs heures et même pendant plusieurs jours, suivant la proportion de l'acide hyponitrique avec laquelle elle a été mélangée, enfin elle perd peu à peu sa transparence, et, sans cesser de rester homogène, elle s'épaissit graduellement, jusqu'à ce qu'elle soit transformée en une masse jaune, encore translucide, d'apparence cireuse et striée dans sa masse par une sorte de cristallisation informe et confuse. Cette solidification s'opère en sept heures, en vingt heures, ou en soixante et même davantage, suivant qu'on a em-

(1) Le nitrate de mercure exerce sur l'huile de ricin une réaction secondaire analogue à celle que j'ai signalée pendant son contact avec l'huile d'olives. Le mercure est réduit à l'état métallique, et une petite quantité de la matière grasse est acidifiée.

ployé $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{86}$, $\frac{1}{100}$ et même une proportion encore plus faible d'acide hyponitrique.

La proportion d'acide est-elle plus forte et s'élève-t-elle, par exemple, au tiers ou à la moitié du poids de l'huile, le mélange est accompagné d'un grand dégagement de chaleur, la température s'élève à 50 ou 60°, une vive effervescence se manifeste, l'huile perd sa transparence et devient et reste visqueuse.

De la palmine.

La palmine se forme avec beaucoup de lenteur, ainsi qu'on vient de le voir, elle est colorée en jaune quand elle a été préparée avec de l'acide hyponitrique, mais cette couleur est accidentelle, et lorsqu'elle est pure elle est tout-à-fait blanche; elle présente alors une cassure cireuse, et la température de son point de fusion paraît s'élever jusqu'à 66 degrés; cependant j'en ai vu qui, fusible d'abord à 62 degrés, est devenue au bout d plusieurs mois tellement dure et cassante qu'elle se brisait entre les doigts comme du verre, et présentait une apparence tout-à-fait résineuse. Elle répand une odeur qui rappelle l'huile volatile que MM. Bussi et Le Canu ont découverte parmi les produits et la distillation de l'huile de ricin. Cette odeur devient plus sensible lorsqu'on fait bouillir de la palmine avec de l'eau, et même, en opérant dans une cornue, on peut recueillir une eau distillée aromatique, mais je n'ai jamais pu en extraire par ce moyen la moindre trace apparente d'huile essentielle. Elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. A la température de 30 degrés 100 parties d'alcool à 36° ont dissout 50 parties de palmine, fusible à 62 degrés centigrades; elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool bouillant, et par le refroidissement elle s'en dépose sous forme de petits grains opalins qui ne présentent aucune apparence cristalline. Enfin

lorsqu'elle est en fusion l'éther la dissout en toutes proportions.

Saponification de la palmine.

Si l'on traite la palmine par de l'eau de potasse concentrée et bouillante, elle répand fortement l'odeur d'huile volatile qui la caractérise et se saponifie avec facilité, mais bien plus lentement toutefois que l'huile de ricin elle-même; il se forme de la glycérine et un composé particulier analogue aux savons ordinaires et soluble dans l'alcool et dans l'eau. Sa dissolution aqueuse mousse par l'agitation, et, lorsqu'on y ajoute une quantité convenable de muriate de soude, le savon en partie décomposé se rassemble tout entier à la surface du liquide, de telle sorte que celui-ci n'est plus même troublé par l'acide hydrochlorique.

Vient-on à dissoudre ce savon à chaud dans une grande quantité d'eau et à y verser un excès d'acide hydrochlorique, il se décompose et fournit une matière grasse acide qui se prend en masse cristalline par le refroidissement et que je désignerai dorénavant sous le nom d'acide *palmique*.

De l'acide palmique.

Cet acide, lorsqu'il est pur, fond à 50 degrés centigrades, mais il est rare de l'obtenir immédiatement dans cet état et souvent il fond à une température inférieure. On le purifie en le comprimant entre des feuilles de papier Joseph et en le faisant cristalliser dans l'alcool.

Cette dernière opération présente quelques difficultés et ne réussit bien qu'autant qu'on emploie certaines proportions d'alcool et qu'on abandonne la dissolution à une évaporation spontanée; mais, quel que soit le degré de l'alcool dont on fait usage, pour peu que la disso-

lution soit éloignée de certaines conditions qu'il me serait difficile de bien assigner, la plus grande partie de l'acide se combine avec une petite quantité d'alcool et vient nager à la surface de la dissolution sous forme d'un liquide huileux qui, au bout d'un temps plus ou moins long, se prend en une masse confusément cristallisée, tandis que la dissolution inférieure, beaucoup moins chargée d'acide, cristallise elle-même plus régulièrement au-dessous.

Du reste, l'acide palmique pur cristallise en aiguilles blanches, soyeuses et rayonnées autour d'un centre commun; quelquefois cependant elles se réunissent sous forme de palmes élégamment disposées, et qui présentent une cristallisation remarquable à chaud. Cet acide est soluble en toute proportion dans l'éther et dans l'alcool concentré; mais sa solubilité dans ce dernier décroît avec son degré aérométrique, et à la température de 50° il ne faut pas moins de 5 parties d'alcool à 22° pour en dissoudre une partie.

Il rougit fortement le papier de tournesol humide; il sature les bases salifiables, et décompose même les carbonates alcalins.

Le palmate de soude s'obtient facilement, comme l'élaïdate de la même base, en saturant l'acide palmique par le carbonate de soude; mais sa dissolution alcoolique, au lieu de cristalliser, se prend en gelée par le refroidissement.

Sa dissolution aqueuse ne cristallise pas davantage; mais, si on l'étend dans une très-grande quantité d'eau distillée, le palmate est décomposé, l'eau lui enlève une partie de sa base et le transforme en bi-palmate, soluble dans l'alcool, et cristallisable en aiguilles soyeuses comme l'acide palmique lui-même.

Le bi-palmate exerce sur le tournesol une réaction

acide, tandis que le palmate neutre ramène au bleu le papier rouge de tournesol.

Lorsqu'on chauffe l'acide palmique avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque, une vive effervescence se manifeste, et l'on obtient du palmate d'ammoniaque; mais ce sel n'offre rien d'intéressant; je n'ai pas même réussi à le faire cristalliser.

L'acide palmique se combine facilement à la magnésie, et forme un sel à réaction alcaline qui se dissout dans l'alcool, surtout à chaud, et se dépose par le refroidissement en petites plaques fusibles au-dessous de 100°.

Le même acide peut s'unir directement au protoxide de plomb et donner naissance à une combinaison soluble dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, la dissolution alcoolique se prend en gelée transparente; mais, si on abandonne à l'évaporation spontanée une dissolution étendue de ce même sel, elle fournit des aiguilles soyeuses qui rappellent la cristallisation de l'acide palmique

Le palmate de chaux est sensiblement soluble dans l'alcool bouillant.

Le palmate de cuivre résulte de la double décomposition du sulfate de cuivre et d'un palmate soluble; il présente une belle couleur verte; l'alcool à 40° le dissout sensiblement, mais moins que le palmate de chaux.

Par le refroidissement de la dissolution alcoolique, il se dépose en flocons légers; mais, pour peu que l'action de l'alcool bouillant soit prolongée, le sel est décomposé en acide palmique qui se dissout et en oxide brun de cuivre qui se précipite.

Le palmate d'argent est insoluble dans l'alcool et dans l'eau; soluble, au contraire, dans l'ammoniaque, surtout à l'état d'hydrate.

C'est par l'analyse de ce dernier sel que j'ai déterminé la capacité de saturation de l'acide palmique.

$0^{gr.},800$ de palmate d'argent sec décomposés par l'acide nitrique ont donné $0^{gr.},565$ d'acide palmique hydraté, et $0^{gr.},330$ de chlorure d'argent, qui représentent $0^{gr.},266$ d'oxide.

Acide hydraté.	$0^{gr.},565$
Oxide d'argent	$0^{gr.},266$
	$0^{gr.},831$

	gram.		
En acide anhydre. .	0,534	100	
Oxide d'argent. . .	0,266	49,81	qui représentent 3,432 d'oxigène.
	0,800		
Eau.	0,031	3,875	qui représentent 3,445 d'oxigène.

On voit par les données de cette analyse que dans les palmates neutres la quantité d'acide anhydre est à la quantité d'oxigène de la base, comme 100 est à 3,5. On retrouve encore le même rapport de 3,5 dans l'acide palmique hydraté, entre la quantité d'acide anhydre et la proportion d'oxigène de l'eau avec laquelle il est combiné.

Distillation de l'acide palmique.

L'acide palmique, chauffé rapidement dans une cornue, entre bientôt en ébullition et répand fortement cette odeur si remarquable qui accompagne la distillation de l'huile de ricin. En même semps il se dégage en abondance des vapeurs blanches qui viennent se condenser dans le récipient en un produit de consistance butyreuse. Vers la fin de l'opération, on recueille un peu d'huile empyreumatique colorée, on voit paraître des vapeurs jaunes épaisses, et il ne reste dans la cornue qu'un léger résidu de charbon.

Le premier produit de cette distillation est donc solide

et représente à peu près les $\frac{9}{10}$ de l'acide soumis à la distillation. Si on le fait bouillir avec de l'eau dans une cornue on obtient, *cchose remarquahle*, une certaine quantité de *cette huile volatile* dont l'odeur s'est fait sentir pendant la distillation de l'acide palmique, et que j'ai déjà eu occasion de signaler.

La matière grasse, débarrassée de l'huile volatile, se dissout complétement dans l'eau de potasse faible et dans l'alcool, mais elle est encore souillée par une petite quantité de matière huileuse. Il suffit de la comprimer graduellement entre des feuilles de papier Joseph pour absorber presque toute cette huile, et on achève de la purifier en la faisant cristalliser dans l'alcool.

Elle présente alors tous les caractères et la forme cristalline de l'acide palmique pur.

Ainsi, à l'exemple de tous les acides gras connus jusqu'ici, l'acide palmique distille en grande partie sans altération, et tout porte à croire qu'il doit se produire pendant la distillation de la palmine, comme les acides margarique, oléique et élaïdique, pendant la distillation des matières neutres qui leur correspondent. Mais ici l'analogie est en défaut, et la palmine soumise à l'action de la chaleur présente des phénomènes inattendus qui la distinguent essentiellement de l'oléine, de la stéarine et de l'élaïdine.

Distillation de la palmine.

Quand on chauffe la palmine dans une cornue de verre, elle se fond bientôt, augmente de volume et entre en ébullition ; il se dégage des gaz, de la vapeur d'eau, et une huile brunâtre, liquide à la température ordinaire, exhalant une forte odeur d'huile volatile et qui représente à peu près la moitié de la palmine employée. Arrivé à ce point la distillation s'arrête, le résidu non distillé se

boursouffle tout à coup sans qu'il soit possible de s'y opposer, et remplit tout le col et la capacité de la cornue. Cette matière d'apparence résineuse offre la plus grande analogie avec celle qui se produit à la même époque et de la même manière pendant la distillation de l'huile de ricin, et qui a été décrite par MM. Bussy et Le Canu, seulement au lieu de présenter la belle couleur jaune dorée qui appartient à cette dernière, elle est d'un brun rougeâtre foncé.

Le produit de la distillation est liquide à la température ordinaire et forme environ la moitié du poids de la palmine employée. Distillé de nouveau avec de l'eau, il fournit à peu près le tiers de son poids de l'huile volatile odorante découverte par MM. Bussy et Lecanu, et laisse pour résidu une huile fixe, très-acide, soluble en toutes proportion dans l'alcool, soluble dans l'eau de potasse faible, et, ce qui est surtout digne de remarque, liquide à la température de o.

Si on la triture à froid avec un dixième de son poids de magnésie calcinée, la combinaison s'effectue rapidement, il se dégage de la chaleur, la masse s'épaissit, et devient dure, fragile et transparente. Cette combinaison magnésienne se dissout facilement dans l'alcool; cependant on peut, à l'aide de ce même alcool, la partager en deux parties dont l'une est plus soluble que l'autre.

La partie la moins soluble, décomposée par l'acide sulfurique affaibli, fournit une matière huileuse qui est encore liquide à la température ordinaire; mais quand on l'expose à la température de zéro, elle se congèle légèrement et présente un peu de matière solide, mais en si faible quantité qu'à peine forme-t-elle une fraction appréciable du poids de la palmine dont elle est le produit.

Ainsi, bien que sous l'influence des alcalis, la palmine

se transforme immédiatement en acide palmique fusible à 50 degrés ; bien que cet acide lui-même distille en grande partie sans altération, et que toutes les analogies s'accordent pour faire présumer sa présence parmi les produits de la distillation de la palmine, cependant ces produits ne m'en ont présenté aucune trace, car la petite quantité de matière solide, dont j'ai pu y reconnaître la présence, ne saurait être de l'acide palmique.

Si en effet cet acide se formait pendant l'action de la chaleur sur la palmine, comme il est volatil on devrait au moins en recueillir une quantité proportionnelle à celle de l'acide stéarique qui se produit pendant la distillation de la stéarine. Loin de là au contraire on obtient un produit tout-à-fait liquide, et dans lequel on peut à peine par un abaissement de température faire paraître quelques traces de matière solide.

Je n'ai pas pu déterminer précisément la nature de ce produit mais il m'a paru présenter une grande analogie avec celui que l'on obtient en distillant de l'huile de ricin ordinaire.

Ainsi, tandis que la palmine en contact avec les alcalis, manifeste des propriétés spéciales qui la distinguent essentiellement de l'huile de ricin, elle s'en rapproche en tous points, au contraire, par les modifications que la chaleur lui fait éprouver.

Quelle que soit en effet celle de ces deux matières que l'on distille, l'opération est accompagnée des mêmes phénomènes et suivie des mêmes résultats. Dans les deux cas en effet on obtient une même substance résineuse, une même huile volatile et une huile fixe, soluble dans l'alcool et dans l'eau de potasse, et dont on ne réussit qu'avec peine à extraire un peu de matière solide.

Il semble vraiment que la chaleur détruise la modifi-

cation que l'acide hyponitrique fait éprouver à l'huile de ricin, rétablisse l'ancien ordre de ses élémens, et la ramène à son état primitif. D'ailleurs cette seconde transformation paraît plus facile à expliquer, quand on songe à la simplicité du moyen qui a produit la première et à la facilité avec laquelle elle s'est opérée.

Quoi qu'il en soit, la palmine qui, sous un point de vue général, présente la plus complète analogie avec les corps gras déjà connus, s'en distingue cependant par deux caractères remarquables. Le premier, c'est qu'elle est moins fusible que l'acide palmique auquel elle donne naissance, tandis que les diverses stéarines observées jusqu'ici, et l'élaïdine elle-même, sont toutes plus fusibles que leurs acides.

Le second, et le plus singulier, c'est qu'elle ne fournit pas d'acide palmique parmi les produits de sa distillation.

Ce fait doit paraître d'une haute importance, lorsqu'on observe qu'il fait exception aux propriétés générales des corps gras étudiés jusqu'à ce jour, et ne s'accorde pas avec la relation que MM. Bussy et Le Canu ont remarquée entre les produits des réactions qu'exercent sur ces corps les alcalis et la chaleur.

Ce ne sont pas là cependant les seules différences qui établissent une ligne de démarcation entre la palmine et les autres matières grasses. Si on les compare de point en point, on reconnaît bientôt que cette ligne de démarcation est au moins aussi profonde que celle qui sépare l'huile de ricin des autres huiles végétales.

Indépendamment, en effet, de la température de son point de fusion, qui est plus élevée que celle de la cire, et de sa très-grande solubilité dans l'alcool, qui lui conserve un caractère de famille avec l'huile de ricin, elle présente encore dans les produits de sa saponification des

propriétés spéciales qui ne permettent pas de les confondre avec leurs analogues.

Vient-on à mettre l'acide palmique en parallèle avec les acides margarique et stéarique, ou avec ceux auxquels l'huile de ricin donne naissance, on voit que s'il se rapproche des premiers par la température de son point de fusion, il s'en éloigne essentiellement, et par sa forme cristalline et par la solubilité dans l'alcool de ses combinaisons avec l'oxide de plomb et la magnésie, et par sa capacité de saturation; et que si au contraire il partage avec les derniers la propriété de former avec l'oxide de plomb et la magnésie des sels solubles dans l'alcool, il en diffère absolument par ses caractères physiques et son point de fusion

On reconnaît enfin qu'il se distingue et des uns et des autres, parce qu'il fournit à la distillation cette huile volatile singulière qu'on n'avait rencontrée jusqu'ici que parmi les produits de l'huile de ricin au contact de la chaleur.

Jusqu'à présent je me suis borné à exposer les phénomènes que j'ai observés pendant le cours de mes recherches, sans interrompre le récit par les réflexions auxquelles ils pouvaient donner lieu. Tous ces phénomènes en effet sont les développemens d'un même fait primitif, et ce n'est qu'en jetant un même coup d'œil sur leur ensemble que je pouvais saisir les conséquences générales qui devaient en dériver. Aussi ai-je attendu que tous les résultats réunis pussent devenir l'objet d'une comparaison facile, et s'éclairer les uns par les autres, pour entreprendre leur discussion.

On a vu dans le cours de cette thèse comment l'action du nitrate de mercure sur quelques corps gras, à peine remarquée des anciens chimistes était devenue tout-à-coup intéressante par l'heureuse application qu'en avait fait M. Poutet à l'analyse des huiles d'olives falsifiées.

J'ai montré ensuite que ce sel au lieu d'être l'agent de la solidification des huiles n'était qu'un moyen indirect de les mettre en rapport avec l'acide hyponitrique, et que cet acide était le seul mobile de leur transformation.

J'ai signalé aussi les profondes différences de nature que l'acide hyponitrique manifeste entre les huiles, la nouvelle ligne de démarcation qu'il établit entre les huiles siccatives et les huiles non siccatives, et l'application qu'on peut faire de ce réactif pour distinguer les falsifications de l'huile d'olives par celle des pavots.

Enfin après une étude attentive des nouveaux corps gras formés sous l'influence de l'acide hyponitrique, et qu'on avait jusqu'ici laissés sans examen, j'ai pu présenter l'histoire de ces produits artificiels, aussi curieux par leurs caractères spécifiques qui les distinguent des autres matières grasses, que par les deux nouveaux acides auxquels ils donnent naissance.

Ce ne sont pas là cependant les seules conséquences que l'on puisse tirer des observations précédentes. Ce n'est pas seulement sous le rapport de leurs propriétés individuelles qu'on doit envisager l'*élaïdine* et la *palmine*, des questions intéressantes se lient à l'histoire de leur formation et la rattachent à la théorie générale de la chimie : c'est sous ce nouveau point de vue que je me propose maintenant de les considérer.

En effet, le point de départ de tout ce travail, la trasformation de plusieurs huiles en matières grasses solides et nouvelles sous l'influence de quelques millièmes d'acide hyponitrique, me paraît être un fait qui mérite d'être discuté. Je remonte donc aux circonstances qui accompagnent la solidification des huiles d'olives et de ricin, afin de découvrir, s'il est possible, quelques réactions qui puissent expliquer leur métamorphose.

C'est déjà un point important, sans doute, d'avoir dégagé l'acide hyponitrique des accessoires qui l'accompa-

gnent dans le nitrate de mercure, sans rien ajouter à son efficacité, et d'avoir réduit le problème à l'action d'un seul composé bien déterminé sur les huiles. Mais comment cet acide lui-même peut-il, à si faible dose, produire la transformation remarquable dont il s'agit? Quel principe cède-t-il à la matière grasse? Quelle modification éprouve-t-il lui-même?

Lorsqu'on traite l'huile de ricin ou quelqu'une des huiles non siccatives par une proportion d'acide hyponitrique suffisante pour les solidifier, on voit que cet acide est rapidement absorbé avec dégagement de chaleur, et qu'au premier abord la couleur de l'huile ou plutôt de la matière colorante qui l'accompagne, présente seule une légère altération; plus tard l'huile se solidifie, sans qu'aucun autre phénomène remarquable se manifeste.

Mais si, immédiatement après avoir mélangé de l'huile de ricin avec $\frac{1}{30}$ d'acide hyponitrique, on l'abandonne à la température ordinaire dans un appareil propre à recueillir les gaz, il s'établit, *mais seulement après que l'huile est devenue solide*, un dégagement de gaz extrêmement lent et à peu près uniforme, qui s'arrête au bout d'un mois après avoir fourni un volume d'azote à peu près égal à celui de la matière grasse. De l'huile d'olives placée dans les mêmes circonstances n'a point présenté le même phénomène (1).

Cependant la température de 100° suffit pour dégager de cette huile comme de celle de ricin un volume environ de gaz azote (2), soit qu'on les chauffe une heure

(1) Cependant, si l'huile a été solidifiée dans une éprouvette sur le mercure, au bout de quelques jours on trouve, entre les surfaces de l'huile et du métal qui étaient en contact, une certaine quantité de gaz, dont le dégagement semble avoir été déterminé par la présence du mercure.

(2) Il est remarquable que ce dégagement se produit toujours avec une extrême lenteur.

après l'addition de l'acide hyponitrique et avant leur solidification, soit après qu'elle s'est opérée (1).

D'ailleurs, si on soutient la température pendant plusieurs heures, il se produit de l'acide carbonique ainsi que je l'ai reconnu pour l'huile d'olives; enfin l'élaïdine chauffée avec la potasse dans une éprouvette sur le mercure ne dégage pas d'ammoniaque, mais si on laisse la combinaison savonneuse dans l'éprouvette, au contact du métal, on y trouve de l'azote au bout de quelques jours.

Ces phénomènes sont tous, comme on voit, postérieurs et sans doute aussi étrangers à la solidification des huiles, et peu propres à mettre en évidence la réaction qui la détermine. A défaut de succès dans cette recherche, j'essayai du moins de saisir quelque renseignement sur l'époque où cette réaction s'opère, et de reconnaître si l'huile de ricin, par exemple, qui reste si long-temps liquide après l'addition du réactif, commence immédiatement à s'altérer et suit une marche progressive dans sa modification, depuis le moment du mélange jusqu'au complet accomplissement du phénomène, ou si ce n'est qu'au bout d'un certain temps que la réaction s'établit.

Je soumis donc de l'huile de ricin à l'action de la potasse, une heure après l'avoir mélangée avec $\frac{1}{60}$ de son poids d'acide hyponitrique, c'est-à-dire plus de trente heures avant le moment où elle serait devenue solide si je l'avais livrée à elle-même; le savon décomposé par l'acide hydrochlorique me fournit une matière grasse demi-liquide, qui renfermait une portion notable d'acide *palmique*, et me prouvait ainsi que c'est par une action *lente, mais successive et continu* que s'opère la transformation de l'huile de ricin en palmine.

---

(1) De l'azote se dégage encore lorsqu'on traite de la même manière de l'huile d'olives solidifiée par le nitrate acide de mercure.

Telles sont les seules observations que j'aie pu recueillir pour éclairer la question, et j'aurais été obligé de me borner à ces seules ressources, si l'acide hyponitrique eût été l'unique agent capable de solidifier les huiles. Mais, bien que cette propriété lui appartienne au plus haut degré, il ne la possède pas exclusivement. L'acide nitrique lui-même, et ce qui est encore plus remarquable, le gaz acide sulfureux la partagent avec lui. L'action est beaucoup plus lente, il est vrai; néanmoins, au bout d'un temps plus ou moins long, l'acide nitrique solidifie l'huile d'olives, et l'huile de ricin est transformée en palmine par le même réactif ou par l'acide sulfureux.

Je n'ai point encore étudié l'action de l'acide sulfureux sur l'huile d'olives, mais j'ai obtenu de la palmine en soumettant de l'huile de ricin à l'action de ce gaz. En effet, lorsqu'on fait passer pendant long-temps à travers de l'huile de ricin un courant d'acide sulfureux, il est absorbé peu à peu, l'huile devient plus fluide, et au bout d'un certain temps se fige comme l'huile d'olives.

La matière solide qui se forme est parfaitement blanche, fusible à 66° centigrades, soluble en toute proportion dans l'alcool à 36°, et fournit par la saponification de l'acide palmique fusible à 50 degrés et doué de tous les autres caractères que j'ai assignés à ce nouveau produit.

Si j'entreprends maintenant de discuter ces dernières observations et toutes celles de ce mémoire qui se rattachent à la solidification des huiles, sous l'influence des divers agens que je viens de citer et particulièrement de l'acide hyponitrique, je suis frappé au premier abord de la faible proportion de réactif qui suffit pour produire une modification si profonde dans la constitution de certaines huiles.

J'ai démontré en effet qu'un demi-centième d'acide hyponitrique suffisait pour déterminer la solidification de

l'huile d'olives. Si l'on ajoute à cette remarque que l'azote n'entre pour rien dans la réaction, comme on peut, je crois, le conclure en voyant l'acide sulfureux produire les mêmes phénomènes que l'acide hyponitrique, on reconnaît, en admettant que l'oxigène entre en combinaison avec les élémens de l'huile, que c'est tout au plus à $\frac{1}{300}$ de ce gaz qu'on devrait attribuer la formation de l'élaïdine.

D'un autre côté, si on se rappelle que le dégagement d'azote qui se manifeste spontanément dans l'huile de ricin est postérieur à sa solidification, et que d'ailleurs l'huile d'olives ne présente pas spontanément le même phénomène, il semble que la décomposition qu'il annonce dans l'acide hyponitrique ne se rattache pas à la solidification de l'huile, mais qu'elle soit le résultat d'une réaction secondaire.

Quoi qu'il en soit, la quantité d'oxigène qui pourrait jouer un rôle est tellement faible que nos moyens analytiques seraient impuissans pour la constater dans les produits où elle pourrait s'être fixée, et que d'ailleurs elle n'est nullement en rapport avec les proportions ordinaires des combinaisons chimiques.

D'ailleurs l'acide sulfureux, qui peut aussi, à l'égal de l'acide hyponitrique, déterminer la formation de la palmine, serait plus propre à enlever de l'oxigène à la matière grasse qu'à lui en céder, et, s'il se décomposait, il donnerait naissance à un dépôt de soufre que je n'ai point reconnu; ou s'il absorbait de l'oxigène il produirait de l'acide sulfurique, que j'ai vainement recherché dans la palmine formée par son intermède.

Il paraît donc résulter de ces premières considérations, que l'acide hyponitrique n'entre pour aucun de ses élémens dans la composition de l'élaïdine et de la palmine, et que c'est en quelque sorte par une *influence physique* qu'il détermine sa formation.

Un autre fait vient encore me confirmer dans cette opinion : c'est la différence frappante qui existe entre les temps nécessaires à la solidification des huiles, suivant que la proportion de l'acide hyponitrique employée est plus ou moins grande. Il est vraisemblable en effet que, si le réactif fournissait un de ses élémens pour opérer la transformation dont il s'agit, la proportion nécessaire une fois mélangée avec l'huile, toute addition nouvelle serait superflue et resterait sans effet; en voyant au contraire la rapidité de la transformation être, jusqu'à une certaine limite cependant, en rapport direct avec la proportion du réactif, sans que le produit soit différent, il me paraît difficile de faire accorder cette influence de la masse avec une action chimique.

Cette conséquence est grave sans doute, et je ne la présente qu'avec réserve, je ne crois pas cependant pouvoir en déduire une autre des faits observés.

D'ailleurs, cette modification remarquable, que l'acide hyponitrique fait éprouver aux huiles non siccatives, n'est pas le premier phénomène de ce genre que présente la chimie organique. A quelle cause attribuer, en effet, la fermentation alcoolique qu'une seule bulle d'oxigène peut déterminer? A quelle cause attribuer la transformation de l'amidon en sucre, par l'intermède de l'acide sulfurique et de tant d'autres agens, si ce n'est à une action par influence analogue à celle que je viens de signaler. Comment expliquer surtout la décomposition de l'eau oxigénée de M. Thenard, au contact du tissu musculaire, si ce n'est en invoquant une cause physique analogue. On dirait que dans tous ces phénomènes le réactif qui les détermine n'intervient que pour imprimer aux molécules des mouvemens particuliers ou des affinités nouvelles.

Il existe encore cette analogie singulière entre la formation de la palmine et de l'élaïdine, et la fermentation

alcoolique ou la formation du sucre d'amidon, c'est qu'aucune de ces réactions n'est instantanée, qu'au contraire elles s'exécutent avec une lenteur et une progression remarquable, et se rapprochent ainsi de celles qui s'opèrent au sein de l'organisation.

En démontrant toutefois que la transformation des huiles est le résultat d'une simple influence physique, et qu'aucun nouvel élément ne concourt à les modifier en s'associant à leur substance, je sens que je n'ai point envisagé le problème sous toutes ses faces.

En effet les huiles ne sont pas des produits immédiats simples, ou du moins la plupart sont composées de deux principes bien-caractérisés. Ainsi les huiles d'amandes douces et d'olives, par exemple, sont formées chacune d'oléine et de stéarine, et si jusqu'à ce jour l'huile de ricin a résisté aux épreuves analytiques auxquelles on l'a soumise, le nombre des produits qu'elle fournit au contact des alcalis et de la chaleur ne permet guères de la regarder comme un principe immédiat simple.

Il s'agirait donc maintenant d'expliquer comment ces huiles n'éprouvent pas de la part de l'acide hyponitrique une modification complexe correspondante à leur nature; et d'où vient que l'oléine et la stéarine semblent perdre leur individualité sous l'influence de ce réactif et se transformer en un produit unique (1); soit qu'on regarde ces deux matières comme des principes immédiats simples, soit qu'adoptant une théorie ingénieuse et séduisante,

---

(1) Bien que je n'ai pas réussi à obtenir immédiatement la palmine et l'élaïdine avec le degré de fusibilité qui les caractérise à l'état de pureté, et qu'elles se soient toujours liquéfiées à quelques degrés de température au-dessous, cependant la quantité de matière grasse liquide qu'elles retenaient était si faible qu'il est impossible qu'elle soit en

qui tend à expliquer les phénomènes de la chimie organique par les mêmes lois qui régissent les substances minérales, on compare l'oléine et la stéarine à de véritables éthers formés par les acides magarique et oléique et l'hydrogène carboné ; mais il serait prématuré de chercher à résoudre les questions précédentes, et l'on doit attendre que la science ait pénétré plus avant dans les moyens secrets de la nature.

Cependant les phénomènes observés dans le cours de ce travail, tout en forçant de reconnaître que la chimie est encore impuissante pour les expliquer, ne semblent-ils pas mettre sur la voie de pénétrer un jour quelques mystères de l'organisation?

Que l'on examine en effet la marche de la nature dans la formation des substances diverses qui constituent les élémens des êtres organisés, on ne tarde pas à reconnaître que la plupart tirent leur origine de certaines matières neutres, telles, par exemple, que l'albumine et la fibrine, que le sang distribue dans toute l'économie vivante, et l'amidon qui, dans la plupart des graines, sert de nourriture à l'embryon et le développe aux dépens de sa substance ; on voit ainsi que c'est par une suite de transformations successives que la nature vivante s'entretient et se renouvelle sans cesse, et que, tandis que dans le règne minéral tout est immobile et ne varie que par accidens, le règne végétal et le règne animal toujours en mouvement présentent une série infinie de métamorphoses.

En se reportant à la cause et aux circonstances de la

---

rapport avec aucun des produits immédiats reconnus dans les huiles. D'ailleurs la stéarine de l'huile d'olives éprouve de la part de l'acide hyponitrique la même transformation que l'huile d'olives elle-même, et l'huile d'amandes douces, qui n'est en quelque sorte que de l'oléine pure, se transforme elle même en élaïdine.

solidification des huiles, et faisant attention à sa marche lente et successive, n'est-on pas conduit à reconnaître une relation remarquable entre cette modification de la matière et celles qui s'accomplissent incessamment au sein de l'organisation.

Vu et approuvé par le doyen de la Faculté des Sciences de l'Académie de Paris.

3 août 1832.

Baron THENARD.

Permis d'imprimer.

L'inspecteur général des études, chargé de l'administration de l'Académie de Paris.

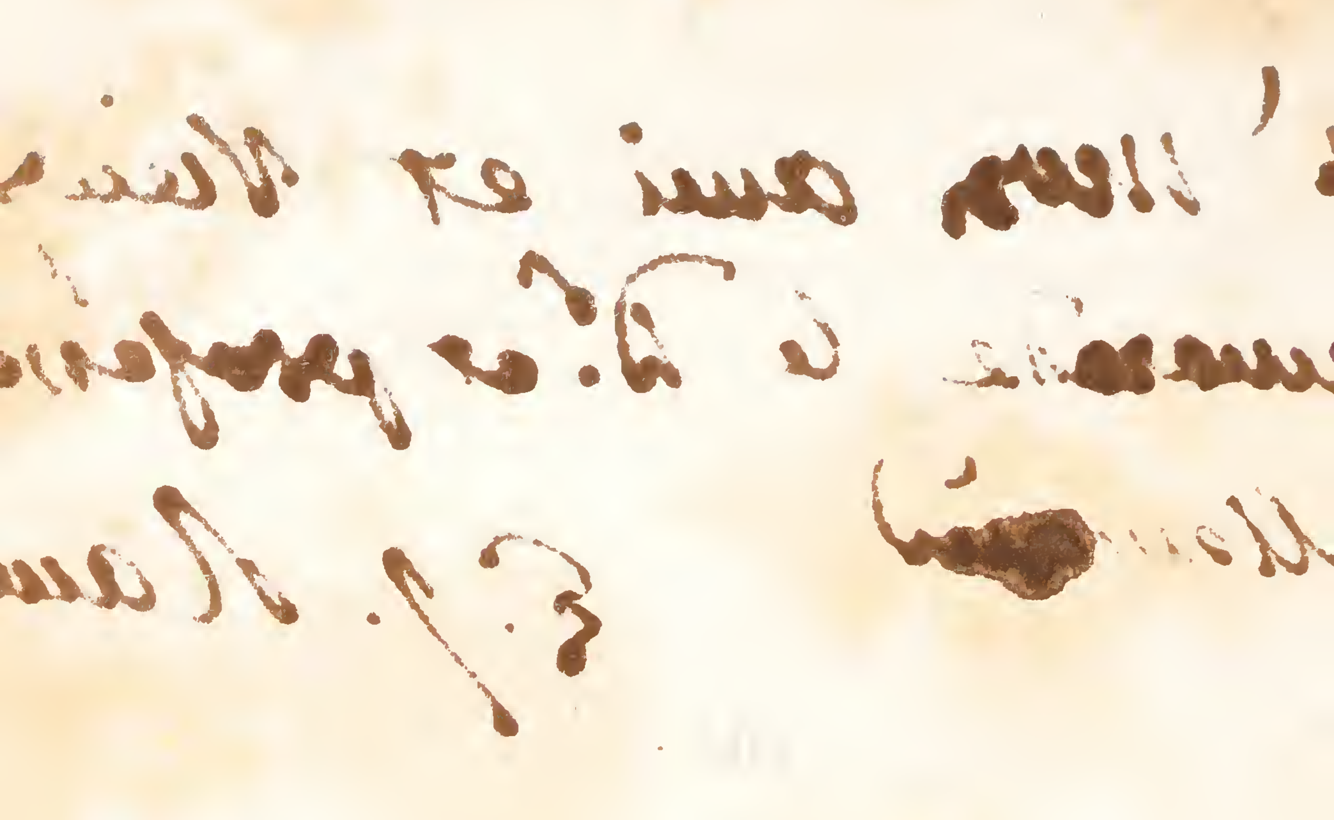
ROUSSELLE.

à mon ami et vieu
camarade le D.r et profes
...allou...
E. J. Na...

DU

CHOLÉRA-MORBUS

ÉPIDÉMIQUE.



A. PIHAN DE LA FOREST,
IMPRIMEUR DE LA COUR DE CASSATION,
rue des Noyers, n° 37.

